— ノ — ト —

コーヒー殻による水中の銅(II)および カドミウム(II)の捕集除去

(2001年10月15日受理)

南澤磨優寛*・中嶋すぎ子・満江友紀・宮澤和江・上野慶子・
羽鳥 愛・宮島 冴子・星野真希枝・吉田章一郎†・高井信治††

1 緒 言

近年、環境・生体・高純度物質・機能性材料などに含まれる微量金属イオンの簡易迅速濃縮分離法の研究が行われている。

特に溶媒抽出、共沈分離法、イオン交換分離法、シリカゲルやポリマーなどで表面修飾した捕集剤を用いた固相吸着分離法等の活用・研究が盛んに行われている¹⁾²⁾。しかし、いずれの方法もはん雑な操作や迅速性に問題点を残しているのが現状である³⁾。

一方、新世紀を迎えて、現在産業界は Green Chemistry の取り組みが大前提となりつつある。著者らは、資源の有効利用という観点から、金属捕集材として生物質材料の活用に着目した。

生物は、生命維持の必須元素を能動的に取り込み、特定の元素を体内で濃縮・蓄積することがよく知られている。これらの性質を利用して、木村⁴⁾⁵⁾は、活性炭やくるみ・落花生・羊毛などの農業副産物を用い、Orhan⁶⁾は、各種木の実の殻を用いて、水中の重金属類の捕集除去を行っている。また、豊富なバイオマス資源として幅広く活用されているキチンおよび誘導されたキトサンの応用も多く研究されている⁷⁾⁹⁾。いずれの材料も、素材そのままの状態では用いるのは困難であり、化学処理等の二次処理が必要となるなどの問題点が挙げられる。

本報では、生豆から焙煎・抽出過程を経て得られるコーヒー殻を使用した。生物質材料としてのコーヒー殻の活用は十分になされておらず、最近では、Orhan⁶⁾らによっていくつかの材料の一つとして報告されているのみである。

そこで、著者らは本報で初めて、吸着材としてのコーヒー豆の焙煎条件や産地の違いによる詳細な検討を行い、簡便な水中の重金属の捕集除去に関して有用な知見を得た。

2 実 験

2.1 コーヒー殻の調製

コーヒー豆は、ライト、ミディアム、シティ、フルシティ、フレンチの5段階に焙煎された、アラビカ種のブラジル、グアテマラ、コロンビア、ロブスタ種のインドネシアの4種類を用いた。各焙煎豆25gをPhilips製コーヒーミルで12秒間粉碎し、Philips製コーヒーマーカーを用いて、蒸留水300mLで抽出した。残分の豆殻を、さらに蒸留水中(300mL)室温にてスターラーで1時間攪拌し、洗浄を行った。コーヒー殻は洗浄ごとに洗液をHPLC測定した結果、3回の洗浄で殻からの有機物の溶出が認められなくなったため、洗浄回数を3回と決定した。水洗後、温風乾燥機(105℃)中で一昼夜乾燥後デシケーター中で室温まで放冷させて用いた。コーヒー殻の重量は、乾燥後50%まで減少した。

なお、コーヒー殻の洗浄・乾燥処理が重金属の吸着に及ぼす影響を検討するため、抽出後、水洗・乾燥殻(A)、乾燥殻(B)、水洗殻(C)、抽出のみの未処理殻(D)の4種類の処理を行ったインドネシアロブスタ(ライト)殻を用意し、銅(II)イオン含有試料水での吸着実験に使用(2.3の操作)した。

2.2 試薬および装置

銅(II)(Cu(II))標準液(関東化学・原子吸光分析用)またはカドミウム(II)(Cd(II))標準液(関東化学・原子吸光分析用)を蒸留水で希釈(5mg L⁻¹)し、アンモニア水溶液(和光純薬)でpHを6.5–6.7に調整したものを、試料水として用いた。

重金属イオン濃度の測定は、セイコー電子工業製SAS 7500型原子吸光分光光度計を使用した。

活性炭は、粉末の活性炭素(和光特級、和光純薬)を用いた。

2.3 コーヒー殻への吸着実験操作

コーヒー殻(A)と(B)は2.5g、乾燥していない(C)と(D)は5.0gを、2.2で調製した試料水500mLに加え、スターラーで攪拌しながら放置した。分散液を10分ごとにシリンジで25mLサンプリングし、メンブランフィルターで濾過後、溶液のpHを測定し、濾液中の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計を用いて測定した。

東京医薬専門学校生命工学技術科, 134-8530 東京都江戸川区東葛西 6-5-12

† 東京大学生産技術研究所, 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

†† 東京電機大学理工学部, 350-0394 埼玉県比企郡鳩山町

Fig. 1 Adsorption of Cu(II) ion on indonesia robusta coffee.
●: Washed and dried coffee (A), ▲: dried coffee (B), ○: washed coffee (C), △: untreated coffee (D).

3 結果と考察

3.1 コーヒー殻の調製条件の検討

Fig. 1 に、4 種の処理条件下で調製したインドネシアロブスタ(ライト)殻への Cu(II) イオンの吸着結果を示す。なお、吸着率は、次式より求めた。

$$\text{吸着率}(\%) = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C}$$

C_0 : 試料水中重金属の初期濃度

C : 各測定時間ごとの重金属残存濃度

Fig. 1 より、試料水中の Cu(II) イオンは、洗浄・乾燥したコーヒー殻(A)を用いた場合、吸着開始 10 分後には 70% 近く吸着され、約 60 分後にはほぼ平衡に達している。

180 分後のコーヒー殻への吸着量は A(94.5%) > C(91.8%) > B(81.8%) > D(65.7%) の順で減少し、吸着の速さもほぼ同様な傾向を示した。これより、コーヒー殻の調製には水による洗浄や乾燥が非常に有効な因子であることが示唆された。

洗浄と乾燥操作による吸着容量の増大は、コーヒー殻から洗浄によって有機物が溶出していることから、殻に残存している有機物が吸着サイトの活性を阻害していることが推察され、さらに乾燥によって細孔の数や細孔径が変化して表面積が大きくなったため、吸着率が増加したのではないかと推察される。

以上の結果より、本実験では抽出後のコーヒー殻は、水洗・乾燥後用いることとした。

3.2 Cu(II) イオンの吸着に対するコーヒー焙煎条件の影響

5 段階に焙煎された、アラビカ種のブラジル、コロンビア、グアテマラ、ロブスタ種のインドネシアの 4 種のコーヒー豆を用い、抽出・水洗・乾燥処理したコーヒー殻への Cu(II) の吸着率

Table 1 Batch capacities of Cu(II) ion for the various roasted coffees

Coffee	Amount adsorbed/% ^{a)}				
	Light	Medium	City	Fullcity	French
Brazil	92.3	94.7	95.5	94.9	91.4
Columbia	95.1	93.0	95.3	93.5	92.4
Guatemala	93.3	91.6	95.4	94.5	95.2
Indonesia	92.2	92.2	93.0	91.0	92.6

a) At 180 min after adsorption experiments.

Fig. 2 Adsorptions of Cd(II) ion on coffee and activated carbon.

●: Blend coffee, ▲: activated carbon.

を求めた結果を Table 1 に示す。

アラビカ種・ロブスタ種共に、すべての焙煎条件下でコーヒー殻への Cu(II) イオンの吸着率は 91% 以上を示し、焙煎およびコーヒーの種類による顕著な違いは認められなかった。試料水中の Cu(II) イオンは、コーヒー殻を加えてから 10 分後にはすべてのばい煎殻で 70% 以上が吸着し、約 40 分後にはほぼ平衡に達した。

これより、Cu(II) イオンを含む汚染水からの重金属の除去には、どのような焙煎状態のコーヒー殻でも活用でき、迅速性・簡便性を有するかなり効果的な資材となると期待される。

3.3 活性炭とコーヒー殻との比較

水洗・乾燥処理したコーヒー殻と活性炭を用いた、Cd(II) イオンの吸着率の比較を試みた結果を Fig. 2, Table 2 に示す。

コーヒー殻は、本報で用いた全種類・全焙煎状態のコーヒー殻、およびこれらをすべて等量ずつブレンドしたものを調製し、活性炭も等量用いて行った。Fig. 2 に示すように、コーヒー殻では平衡に達する時間は活性炭とほぼ同等であり、しかも平衡時の吸着率は活性炭より 10% ほど高い結果を得た。

Table 2 Batch capacities of Cd(Ⅱ) ion for the various roasted coffees and activated carbon

Amount adsorbed/% ^{a)}						
Blend Coffee	94.5					
Activated carbon	87.5					
Coffee	Light	Medium	City	Fullcity	French	
Brazil	95.3	95.7	96.8	97.0	95.9	
Columbia	95.0	94.8	95.2	95.2	96.8	
Guatemala	93.6	95.5	94.3	95.3	96.1	
Indonesia	95.6	96.2	97.1	96.8	97.0	

a) At 180 min after adsorption experiments.

Table 2 より, コーヒー殻への吸着率はいずれの場合も 94-97%を示し, 活性炭(87.5%)よりも優れた吸着率を示した.

著者らの結果は Cd(Ⅱ) イオンに関してだけではあるが, コーヒー殻は活性炭よりも極めて良好な捕集除去作用を示した. 活性炭は Black magic と呼ばれ, 工業的な用途から家庭の中まで非常に広範囲に利用されている¹⁾. 水溶液中の重金属の捕集除去剤としても注目され, 多くの報告がなされている. しかしコーヒー

殻では, 水洗・乾燥という非常に簡便な処理法のみで Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ) イオンの高い吸着量が得られたことは大変興味深く, コーヒー殻の金属捕集能力の高さがうかがわれる.

またコーヒー殻は廃棄物としての絶対量が多く, 市販品の多くがブレンドされた状態で商品化されている現状をふまえると, 焙煎状態やコーヒーの種類に影響を受けなかったことは有利であり, 今後, 価格面も含め環境保全に寄与できる資源として大いに期待される.

- 1) 大関邦夫, 糠塚いそし, ぶんせき, **4**, 44(1992).
- 2) 奥谷忠雄, 鶴沢 惇, 分化, **44**, 663(1995).
- 3) 寺田喜久雄, ぶんせき, **7**, 56(1993).
- 4) 木村 優, 公害と対策, **19**, 341(1983).
- 5) 木村 優, 山下博美, 駒田順子, 分化, **35**, 400(1986).
- 6) Y. Orhan, H. Buyukgungor, *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 247(1993).
- 7) W. S. Wan Ngah, I. M. Isa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1067(1998).
- 8) H. Minamisawa, H. Iwanami, N. Arai, T. Okutani, *Anal. Chim. Acta*, **378**, 279(1999).
- 9) H. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani, *Anal. Sci.*, **15**, 269(1999).

— Note —

Removal of Copper(Ⅱ) and Cadmium(Ⅱ) in Water by Use of Roasted Coffee Beans

Mayumi MINAMISAWA*, Sugiko NAKAJIMA, Yuki MITSUE, Kazue MIYAZAWA, Keiko UENO, Ai HATORI, Saeko MIYAJIMA, Makie HOSHINO, Shoichiro YOSHIDA[†] and Nobuharu TAKAI^{††}

Tokyo College of Medico-Pharmaco Technology; 6-5-12 Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo 134-8530 Japan

[†]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo; 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505 Japan*

^{††}*Department of Biotechnology, College of Science and Engineering, Tokyo Denki University; Hatoyama, Hiki-gun, Saitama 350-0394 Japan*

Adsorption behavior of heavy metals on arabica and robusta roasted coffee beans treated in 5 roasting degrees was investigated. The coffee beans residue after extraction with hot water were suspended in aqueous solutions (pH = ca.6.6) containing Cu(Ⅱ) or Cd(Ⅱ) and the amount of heavy metal remaining in the solution was determined on an atomic absorption spectrophotometer. Adsorption ratios of Cu(Ⅱ) were 60.5 and 79.6% for the light and French roasted coffee beans of Indonesia robusta employed as adsorbent, respectively. However, when the roasted coffee beans were washed with distilled water and then air-dried prior adsorption experiments, the adsorption ratios of Cu were 92.2 and 92.6%, respectively and that of Cd was 95.6 and 97.0%. Thus, the heavy metals were almost removed from aqueous solution by use of the roasted coffee beans with washing and drying treatments.

~~~~~